

# Sıcak şekillendirilmiş $ZrO_2$ seramiklerde bağlayıcı giderme ve karakterizasyon

**Tahsin BOYRAZ<sup>\*</sup>, Okan ADDEMİR**

*İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul*

## Özet

*Seramik tozlarının çeşitli şekillendirilme yöntemleri vardır. Bu yöntemler soğuk veya sıcak, yaş veya kuru olmak üzere çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Bu çalışmada, mühendislik seramiklerinin şekillendirilmesinde diğer şekillendirme yöntemlerine nazaran daha düşük maliyetli ve daha kolay bir üretim prosesine sahip yeni bir şekillendirme yöntemi denenmiştir. Bu yöntem iki farklı şekillendirme yönteminin birleştirilmesi esasına dayanır. Yaş döküm yöntemi ile enjeksiyon kalıplama yönteminin birleşimi şeklindedir. Polimer katkılı sıcak akışkan seramik toz karışımı bir kalıp içine basınç uygulamadan dökülerek şekillendirilir. Zirkonya ( $ZrO_2$ ), magnezya ( $MgO$ ) ve kalsiya ( $CaO$ ) tozlarından farklı bileşimlerde mekanik alaşımlama tekniği ile karışımlar hazırlanmıştır. Bağlayıcı sistemi, parafin (%95 ağırlık) ve oleik asit (%5 ağırlık) olan, hacimce %60 bağlayıcı ve %40 seramik tozu içeren karışımlardan basınçsız sıcak şekillendirme yöntemiyle numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerden bağlayıcı giderme çalışmalarında iki kademeli bir işlem kullanılmıştır. Bağlayıcı giderme çalışmalarının ilk aşamasına ait şartlar,  $120^{\circ}C$ 'de 5 saat olarak belirlenmiştir. Ağırlıkça yaklaşık %33 bağlayıcı giderilen söz konusu şartlar, çalışılan tüm numunelere uygulanmıştır. İkinci aşamada ise, geri kalan bağlayıcı, atmosfer şartlarında bağlayıcı giderme fırınında  $600^{\circ}C$ 'nin altında tamamen giderilmiştir. Bu işlem tamamlandıktan sonra numuneler,  $1600^{\circ}C$ 'de 3 saat sinterlenmiş ve oda sıcaklığına soğutulmuştur. Sinterlenmiş bazı numuneler  $1450^{\circ}C$ 'de 4 saat yaşlandırmaya bırakılmıştır. Sinterlenmiş numunelerin XRD ve SEM kullanılarak faz analizi ve mikroyapısal karakterizasyonu yapılmıştır.*

**Anahtar Kelimeler:** *Stabilize zirconia, basınçsız sıcak şekillendirme, bağlayıcı giderme, sinterleme, karakterizasyon.*

<sup>\*</sup>Yazışmaların yapılacağı yazar: Tahsin BOYRAZ, boyraz@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 30 92.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan " Farklı yöntemlerle şekillendirilmiş  $CaO/MgO$  katkılı stabilize edilmiş  $ZrO_2$  esaslı seramiklerin fiziksel ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 06.02.2008 tarihinde dergiye ulaşmış, 17.06.2008 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.07.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Binder removal and characterization of zirconia ceramics prepared by hot molding

### Extended abstract

Oxide ceramics include alumina, zirconia, silica, aluminum silicate, magnesia and other metal oxide based materials. Oxide ceramics have high melting points, low wear resistance, and a wide range of electrical properties. Oxide ceramics are used in a variety of applications. Examples include chemical and materials processing, electrical and high voltage power applications, Radio Frequency (RF) and microwave applications, and foundry and metal processing.

*“Zirconia-Ceramic steel?”* The title of the first scientific paper to highlight the possibilities offered by the "transformation toughening" mechanism which occurs in certain zirconia ceramics. Since the publication of this seminal work in 1975, considerable research, development, and marketing efforts have been expanded on this single material which offer the traditional ceramic benefits of hardness, wear resistance and corrosion resistance, without the characteristic ceramic property of absolute brittleness.

Zirconia,  $\text{ZrO}_2$  exists as a monoclinic crystal at room temperature inverting to tetragonal phase above approximately  $1200^\circ\text{C}$ . The addition of large amounts of a stabilizer such as magnesium oxide will induce a cubic crystal structure during firing that does not revert to the monoclinic phase upon cooling. The addition of generally less than 10% by weight of stabilizers yields high-density ceramic bodies known as transformation toughened zirconia. Two fundamentally different microstructures exist depending upon the added stabilizer. The addition of MgO yields a relatively coarse grained (50-100 micron) microstructure known as Mg-PSZ. The grains are predominantly cubic morphology with a fine precipitate of tetragonal phase dispersed within the grain. Yttria,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , additions yield an extremely fine grained (less than 1 micron) microstructure known as Y-PSZ or TZP or tetragonal zirconia polycrystal. The individual grains are completely tetragonal.

In present study, Calcia and Magnesia stabilized fine Zirconia powders in various ratios were studied. Powder mixtures ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{ZrO}_2$ ) were prepared in acetone and milled as wet with YSZ (yttria stabilized zirconia) balls of 10 mm

$\varnothing$  for 3 h. Particle size of Calcia, Magnesia and Zirconia powders were submicrometer. The pressureless hot molding technique has been selected for forming of the partial stabilized zirconia with MgO and CaO.

Binder system for pressureless hot molding was a mixture of paraffin wax as primary binder and oleic acid as surfactant. Paraffin wax/oleic acid ratio was maintained at a value close to 95/5 as weight. Typical feedstock contained 40 vol. % ceramic powders, and 60 vol. % binder phases. A two-step process was used for debinding of green samples. In wicking step by capillary action, samples embedded in same  $\text{ZrO}_2$  powder in a copper box were put in an furnace in the  $120$ ,  $150$  and  $180^\circ\text{C}$  temperatures for 1, 3, 5 and 10 hours. The variation of sample weight with temperature and time was measured to calculate the debinding ratio. In the second step of debinding process, partially debinded samples were heated to  $600^\circ\text{C}$  at a slow heating rate.

After completing this process, green ceramics were fired at  $1600^\circ\text{C}$  for 3 hours in an electric-heated furnace and then cooled quickly. Some of the fired ceramics were aged in the same furnace for 4 hours at  $1450^\circ\text{C}$ . After annealing, the some specimens were sectioned, ground, polished to 1 mm surface-finish and finally thermally etched in air for 30 min. at a temperature  $1420^\circ\text{C}$ .

The density and porosity of sintered samples were measured by Archimedes principle. The microstructural characterization of the sintered samples was carried out using scanning electron microscopy. The morphological parameters of the various phases were characterized by using a semiautomatic image analyzer, EDS and the formed phases were analyzed by X-ray powder diffractometer using Co K $\alpha$  radiation. Ca- $\text{ZrO}_2$  and Mg- $\text{ZrO}_2$  ceramics have been prepared by solid state reaction synthesis. The beneficial effects on the binder removal, microstructural characterization and phase structure of zirconia ceramics prepared by pressureless hot molding have been analyzed. t-  $\text{ZrO}_2$  and c-  $\text{ZrO}_2$  phase value increased with the addition of Calcia (CaO) and fired temperature and time. The addition of Calcia (CaO) to Zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) matrix the highest the value of t-  $\text{ZrO}_2$  and c-  $\text{ZrO}_2$ .

**Keywords:** Stabilized zirconia, pressureless hot molding, debinding, sintering, characterization.

## Giriş

Saf  $ZrO_2$ , iyi bilinen üç tane polimorfa sahiptir. Monoklinik(m), tetragonal(t) ve kübik(k).  $ZrO_2$  'nın hangi polimorfa sahip olduğu sıcaklık ve basınca bağlıdır. Atmosferik basınçta m-fazı yaklaşık 1170 °C'e kadar kararlıdır. Bu sıcaklık civarında m- $ZrO_2$  fazı, t- $ZrO_2$  faza dönüşür ve bu faz da yaklaşık 2370 °C'ye kadar kararlıdır. Tetragonal zirkonya polikristal popüler bir mühendislik seramik malzemesidir. Yüksek kırılma tokluğu gibi iyi mekanik özelliklere sahiptir. Dönüşüm tersinirdir. Isıtma ve soğutma çevrimlerinde dönüşümün başlangıç ve bitiş sıcaklıkları sabit bir sıcaklık değil bir dönüşüm aralığındadır. Faz dönüşümleri sırasında yapıda meydana gelen olumsuzluklardan dolayı zirkonya seramiklerini kararlı hale getirmek için  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$  gibi stabilizörler kullanılır (Soykan, 1999; Chiou ve Lin, 1997; Caellas vd., 2001; Hannink vd., 1989; Erich, 1998).

Stabilize zirkonya tozlarının hazırlanmasında çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunların bazıları emülsiyon yöntemi, yaş kimyasal yöntem, solvent ekstraksiyon ve mekanik alaşımlama yöntemleridir (Chen ve Guo, 1997; Farnè vd., 1999; Gao vd., 1996; Le vd., 1999).

Seramik tozların çeşitli şekillendirilme yöntemleri vardır. Slip döküm, kuru pres, soğuk izostatik pres ve enjeksiyon kalıplama bunların en önemlilerindendir. Bu çalışmada ise alternatif bir yöntem olarak basınçsız sıcak şekillendirme yöntemi çalışılmıştır. Basıncsız sıcak şekillendirme yöntemi, çeşitli toz hazırlama yöntemleri ile hazırlanmış seramik tozlarının uygun bir bağlayıcı sistemiyle karıştırılarak sıcak olarak döküm yoluyla şekillendirilmesi esasına dayanır. Bağlayıcı sistemi temel bağlayıcı ve yüzey işlemci olmak üzere iki bileşenden oluşur. Diğer şekillendirme yöntemlerine nazaran daha düşük maliyetli ve daha kolay bir üretim prosesine sahiptir. Bu yöntemde bağlayıcı kullanılması ve bağlayıcı uzaklaştırma işleminin olması bazı yöntemlere göre bir dezavantajdır. Bu yöntemle şekillendirilmiş numunelerde bağlayıcı giderme kılcal çekim mekanizmasının uygulandığı toz yatak metodu ve termal piroliz (ayırıştırma) olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir.

Bağlayıcının genellikle %40'a kadar olan kısmı birinci aşamada giderilmektedir. Bu istenen bir durumdur. Zira yatak tozundan çıkarıldıktan sonra parçanın yüzeylerinin temizlenmesi ve taşınması için yeteri kadar mukavemete sahip olması gerekir ki; bünyede kalan bağlayıcı bu işlevi görür. Geri kalan bağlayıcı, ikinci aşamada sıcaklığın yükseltilmesiyle buharlaşarak bünyeden uzaklaşır (Soykan, 1999; Lenk, 1994; Palacı, 1994; Soykan ve Karakaş, 2001; Artır vd., 2000).

## Materyal ve yöntem

Bu çalışmada,  $ZrO_2$ - $CaO$ - $MgO$  esaslı seramikler basınçsız sıcak şekillendirme yöntemiyle şekillendirilmesi, üretimi ve karakterizasyon çalışmaları amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalarda seramik tozlar ve bağlayıcı sistemi olmak üzere iki türlü hammadde kullanılmıştır. Mikronaltı tane boyutuna sahip  $ZrO_2$  tozları (Serp, Fransa),  $Ca(OH)_2$  ve  $Mg(OH)_2$  (Merck, Almanya) kullanılmıştır. Bu çalışma için iki bileşenli bir bağlayıcı sistemi seçilmiştir. Bağlayıcı, ağırlıkça %95 parafin (Merck, Almanya) ve %5 oleik asit (Merck, Almanya) içermektedir. Parafin temel bağlayıcı bileşenidir. Oleik asit ise, toz ve bağlayıcı arasındaki ıslatma özelliklerini geliştirmek için kullanılmıştır.

Tablo 1'de verilen karışımlar zirkonya bilye kullanılarak aseton ortamında bilyeli değirmende mekanik alaşımlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Daha sonra etüvde 110 °C'de 24 saat kurutulmuştur.

Tablo 1. Hazırlanan toz karışımlarının bileşimi

Bileşim Kodu	Kimyasal Bileşim (% mol)		
	$ZrO_2$	$CaO$	$MgO$
C0	90.5	-	9.50
C50	90.5	4.75	4.75
C100	90.5	9.50	-

Sonra Tablo 2'de verilen karışımlar basınçsız sıcak şekillendirme yöntemiyle şekillendirilmiş ve bundan sonra bağlayıcı giderme çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar Şekil 1 ve Şekil 2'de şematik olarak gösterilmiştir.

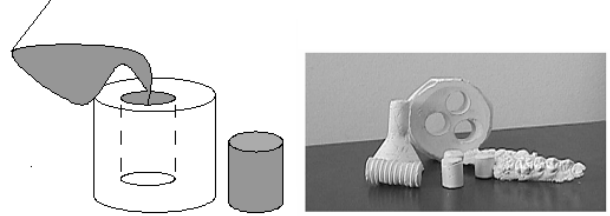


Şekil 1. Basınçsız sıcak şekillendirmeyeyle üretilmiş seramiklerin üretim akış şeması

Şekillendirilmiş numunelerde bağlayıcı iki aşamalı bir yöntemle giderilmiştir. Kılcal çekim mekanizması (toz yatak) ve Termal piroliz (ayırıştırma).

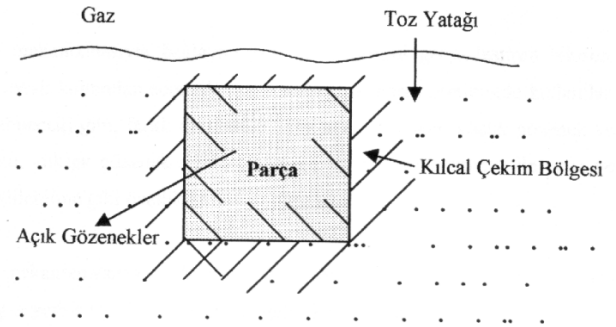
Tablo 2. Basınçsız sıcak şekillendirme için hazırlanan karışımların bileşimleri

Malzeme	(Ağ. %)	(Hac. %)	Miktarı (gr)
Toz Karışım	79	40	197.5
Parafin	19.95	57	49.875
Oleik asit	1.05	3	2.625



Şekil 2. Basınçsız sıcak şekillendirme yöntemi ve şekillendirilmiş bazı parçalar

Bağlayıcı gidermede ilk işlem, numunelerin absorblayıcı yatak tozu içine gömülmesidir. Yatak tozu olarak, kaolen tozu kullanılmıştır. Bağlayıcı giderme işlemi öncesi yatak tozunun nemi giderilmiştir. Yatak tozu bir kap içerisine konarak numuneler 5 cm aralıkla dizilmiş ve üstleri yine yatak tozuyla örtülmüştür. Şekil 3'te de şematik olarak gösterilen bu çalışmada 3 °C/dak'lık bir ısıtma hızı kullanılmıştır. Numuneler 100-180 °C sıcaklıklarda 1-10 saat süreyle tutularak bağlayıcıları kısmen giderilmiştir.



Şekil 3. Kılcal çekim kuvvetiyle bağlayıcı giderme mekanizmasının şematik gösterilişi (Palacı, 1994)

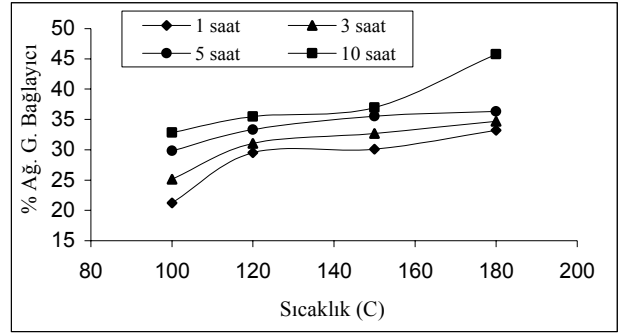
Sıvı haldeki bağlayıcı kılcal çekim kuvvetiyle emilirken, bağlayıcının hepsi giderilemez. Bu durumun birinci nedeni, bağlayıcı emilirken bazı küçük gözeneklerde sıvı kütleyle ilişkisiz bağlayıcının kalması olup diğer nedeni ise se-

ramik toz yüzeylerini ıslatan çok iyi bir bağlayıcı film tabakasının mevcut olmasıdır. Kalan bağlayıcı, parçayı sinterlemek için sıcaklık arttırıldığında bünyeden giderilir. Kısmen bağlayıcısı giderilmiş parçalar yatak tozundan alınarak yüzey temizliği yapıp alümina plakalar üzerine dizilerek ön sinterlemeye tabi tutulmuştur. 600 °C'ye kadar parçadaki bağlayıcının tamamen uzaklaştığı gözlenmiştir. Hazırlanan  $ZrO_2$ -CaO-MgO numuneleri 1600 °C de 3 saat sinterlenmiş ve 1450 °C'de 4 saat yaşlandırılmış daha sonra da numunelere 1420 °C'de 30 dakika termal dağlama uygulanmıştır. Sinterlenmiş numunelerin XRD ve SEM kullanılarak faz analizi ve mikroyapısal karakterizasyonu yapılmıştır.

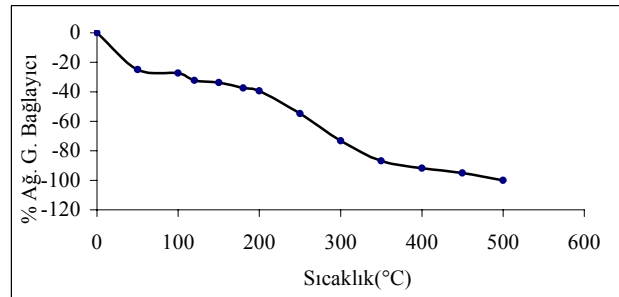
### Deneyisel çalışma sonuçları

Kılcal çekim mekanizmasıyla bağlayıcı giderme, giderilen bağlayıcı oranının işlem sıcaklığı ve süresi ile değişimi incelenmiştir. Bağlayıcı giderme işlem sıcaklıkları 100, 120, 150 ve 180 °C olarak seçilmiştir. İşlem süreleri olarak 1, 3, 5 ve 10 saatlik zaman dilimleri tercih edilmiştir. Sonuçlar grafik olarak Şekil 4 ve Şekil 5'te gösterilmiştir. Bağlayıcı giderme işlemi, daha önce yaptığımız 100–180 °C sıcaklık ve 1–10 saat zaman değişkenleri doğrultusunda 120 °C de 5 saat olarak uygulanmıştır. Kılcal çekim mekanizmasıyla bağlayıcının yaklaşık %40'ı giderilmiş olup bu işlem kaolen yatak tozu kullanılarak yapılmıştır. Kalan bağlayıcı daha sonra parçayı sinterlemek için sıcaklık arttırıldığında bünyeden termal piroliz yoluyla uzaklaştırılmıştır. 600 °C civarında parçadaki bağlayıcının tamamen uzaklaştığı gözlenmiştir. Daha sonra 1200 °C ye kadar çıkılarak ön sinterlemesi yapılan parçalarda herhangi bir olumsuzluğa rastlanmamıştır.

Şekil 6'da Basıncsız Sıcak şekillendirilmiş 1600 °C'de 3 saat sinterlenmiş numunelerde bileşime göre difraksiyon paternlerindeki değişim verilmiştir. Burada C0, C50 ve C100 bileşiminde m- $ZrO_2$  fazı görülmektedir. Fakat CaO ilavesi artışıyla m- $ZrO_2$  fazı tamamen t- $ZrO_2$  ve c- $ZrO_2$  fazına dönüşmemesine rağmen m- $ZrO_2$  fazında bir azalma ve t- $ZrO_2$  ve c- $ZrO_2$  fazlarında bir artma görülmektedir.



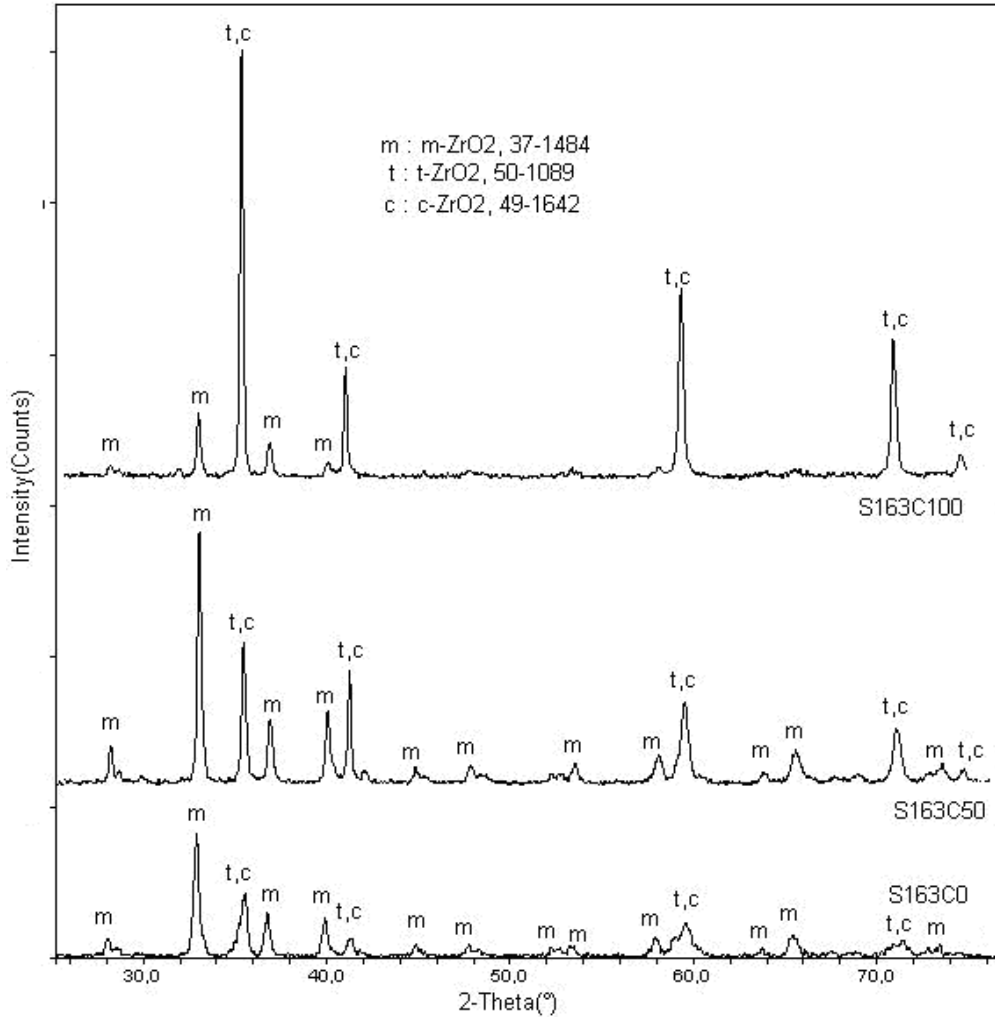
Şekil 4. Kısmi bağlayıcı giderme işleminde sıcaklık ve zamanın % ağırlıkça giderilen bağlayıcı miktarına etkisi



Şekil 5. 120 °C de 5 saat optimum şartlarda yapılan bağlayıcı gidermede sıcaklık-% ağırlıkça giderilen bağlayıcı ilişkisi

Sinterlenmiş seramiklerin bileşime göre faz analizi incelendiğinde C0 bileşiminden C100 bileşimine gidildikçe  $ZrO_2$  faz dönüşümünde bariz bir sonuç ortaya çıkmaktadır. Her üç bileşimde de zirkonyanın üç polimorfu görülmesine rağmen C0 bileşiminden C100 bileşimine gidildikçe m- $ZrO_2$  fazında azalma t- $ZrO_2$  ve c- $ZrO_2$  fazlarında artış görülmektedir. CaO ilavesi attıkça zirkonyanın t- $ZrO_2$  ve c- $ZrO_2$  fazlarında artış olmaktadır. Diğer taraftan MgO ilavesinde tetragonal ve kübik zirkonya fazlarına dönüşüm daha azdır. Genel olarak incelendiğinde paternler m- $ZrO_2$ , t- $ZrO_2$  ve k- $ZrO_2$  fazlarından meydana gelmiştir. Paternlerde en belirgin t- $ZrO_2$  piklerinin k- $ZrO_2$  pikleriyle çakışması nedeni ile mikroyapıda mevcut t-faz veya k-faz oranının tespiti tek başına mümkün olmamıştır.

Hazırlanan  $ZrO_2$ -CaO-MgO numuneleri 1600 °C de 5 saat sinterlenmiş ve 1450 °C'de 4 saat yaşlandırılmış daha sonra da numunelere 1420°C'de



Şekil 6. Sıcak şekillendirilmiş 1600 °C'de 3 saat sinterlenmiş seramiklerin bileşime göre difraksiyon paternlerindeki değişim

30 dakika termal dağlama uygulanmıştır. Bu numunelerin SEM görüntülerine bakıldığında çökeltilerin olduğu görülmüştür. Bu çökeltilerin tetragonal zirkonya olduğu anlaşılmıştır. Tane içi porozite vardır. Tane içi porozitenin yüksek olmasının sebebi stabilizör olarak katılan MgO ve CaO'nun tane büyütücü etkisi olması ve bu tane büyümesinin hızlı gerçekleşmesidir. Şekil 7 ve 8'de sinterlenmiş numunelere ait SEM fotoğrafları verilmiştir. C0 bileşimine ait mikro yapı iri c-ZrO<sub>2</sub> tanelerinden meydana gelmiştir. Yapılarda önemli miktarda porozite vardır. Bu porozitenin önemli bir bölümü tane sınırlarında bulunmaktadır. C0 bileşiminde mikroyapıda bir homojenlik yoktur. C0 bileşimine ait seramiklerde tane boyut ortalaması 45 mikron hatta 50 mikron üzerindedir. C100 bileşiminde ise bu

değer 35- 40 mikron civarlarındadır. Buradan da görüldüğü gibi MgO ile stabilize edilen seramiklerde tane büyümesi daha fazladır.

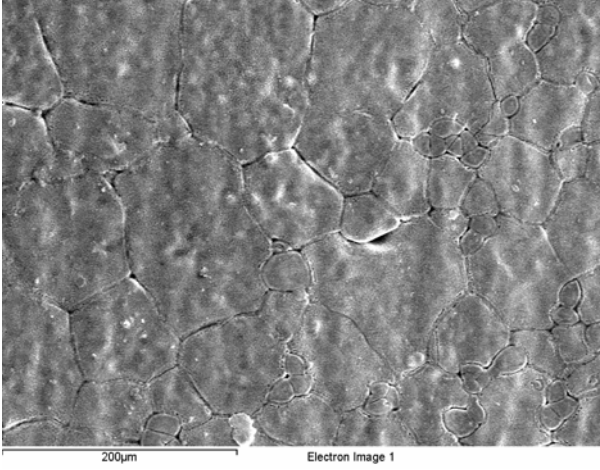
Sinterleme sonrası numunelerin renklerinde değişimler olmuştur. C0 numuneleri yani ZrO<sub>2</sub> ve MgO karışımı numunelerde seramik açık kahverengi renkte iken bileşime Kalsiya girdikçe renk açılmış ve Kalsiya ile stabilize edilen numunelerde C100 yani ZrO<sub>2</sub> ve CaO karışımı numuneler sinterlendikten sonra fildişi rengini almıştır.

### Sonuçlar

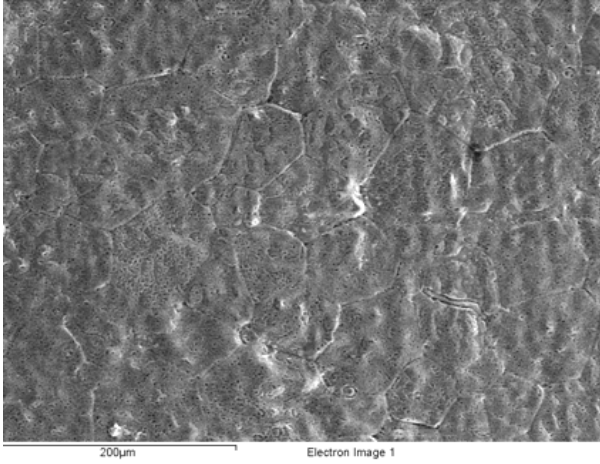
Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Basınçsız sıcak şekillendirme yöntemi ile başarılı bir şekilde numuneler şekillendirilmiştir. Karışım hazırlamada en uygun akışkanlık

ve kalıplanabilme özelliklerini, hacimce %60 oranında bağlayıcı içeren karışımın verdiği görülmüştür. Herhangi bir kalıplama problemi olmaksızın çok sayıda parça üretilmiştir. Şekillendirme esnasında karışım, kalıbı kolaylıkla doldurmuştur. Soğuma sonrası parçalar, kalıptan kolaylıkla çıkarılmıştır. Bu işlem esnasında, kalıp yüzeyine yapışma gibi bir problemle de karşılaşılmamıştır.



Şekil 7. C0 bileşimlerine ait basınçsız sıcak şekillendirilmiş bağlayıcısı giderilmiş sinterlenmiş, yaşlandırılmış ve termal dağlanmış seramiklerin SEM görüntüsü



Şekil 8. C100 bileşimlerine ait basınçsız sıcak şekillendirilmiş bağlayıcısı giderilmiş sinterlenmiş, yaşlandırılmış ve termal dağlanmış seramiklerin SEM görüntüsü

- Şekillendirilmiş numunelerde iki kademeli bir bağlayıcı giderme işlemi uygulanması ile,

parçalara herhangi bir zarar vermeden bağlayıcı giderilmiştir. Yatak tozu olarak kaolen kullanılmış ve kılcal çekim mekanizması ile bağlayıcı giderme işlemi uygun bir yatak tozundan beklenen özellikleri vermiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bağlayıcı giderme oranları ve özellikle bağlayıcı giderme sonrası parçaların yüzey temizleme ve sinterleme için fırına dizilmesi amacıyla taşıma gibi işlemlerde gerekli mukavemet özellikleri düşünülerek; bağlayıcı giderme işleminin 120 °C'de 5 saat olarak uygulanmasına karar verilmiş ve daha sonraki çalışmalar için numuneler bu şartlarda bağlayıcı giderme işlemine tabi tutulmuştur.

- Basınçsız sıcak kalıplamayla üretilen seramiklerin bağlayıcı giderme işlemi sonrası boyutlarındaki değişiklik, %11 civarında gerçekleşmiştir. Sinterleme sonrası ise %21 civarında bir lineer küçülme hesaplanmıştır.
- Basınçsız sıcak şekillendirme yöntemi diğer şekillendirme yöntemlerine nazaran daha düşük maliyetli ve daha kolay bir üretim prosesine sahiptir. Bu yöntemde bağlayıcı kullanılması ve bağlayıcı uzaklaştırma işleminin yapılması ise bazı yöntemlere göre bir dezavantajdır.
- Sinterleme sonrası numunelerin renklerinde değişimler olmuştur. C0 numuneleri yani  $ZrO_2$  ve  $MgO$  karışımı numunelerde yani Magnezya ile stabilize edilen numunelerde seramik açık kahverengi renkte iken bileşime Kalsiya girdikçe renk açılmış ve Kalsiya ile stabilize edilen numunelerde C100 yani  $ZrO_2$  ve  $CaO$  karışımı numuneler sinterlendikten sonra fildişi rengini almıştır.
- C0, C50 ve C100 bileşimlerinde sinterleme sonrası m- $ZrO_2$ , t- $ZrO_2$  ve c- $ZrO_2$  zirkonya fazları tesbit edilmiştir. C0 bileşiminden C100 bileşimine gidildikçe m- $ZrO_2$  fazında azalma t- $ZrO_2$  ve c- $ZrO_2$  fazlarında artış görülmektedir.  $CaO$  ilavesi attıkça zirkonyanın t- $ZrO_2$  ve c- $ZrO_2$  fazlarında artış olmaktadır. Diğer taraftan  $MgO$  ilavesinde tetragonal ve kübik zirkonya fazlarına dönüşüm daha azdır.
- XRD paternlerde t- $ZrO_2$  piklerinin k- $ZrO_2$  pikleriyle çakışması nedeni ile mikroyapıda mevcut tetragonal zirkonya fazı ve kübik zirkonya fazı miktarının tespiti tek başına mümkün olmamıştır.

- SEM görüntülerine bakıldığında tetragonal zirkonya çökeltileri görülmüştür. Stabilizör olarak katılan MgO ve CaO'in tane büyütücü etkisi olmasının ve bu tane büyümesinin hızlı meydana gelmesinin sonucu olarak mikroyapılarda tane içi poroziteye rastlanmıştır.
- C0 bileşiminde mikroyapıda bir homojenlik yoktur. C0 bileşimine ait seramiklerde tane boyut ortalaması 45 mikron hatta 50 mikron üzerindedir. C100 bileşiminde ise bu değer 35-40 mikron civarlarındadır. Buradan da görüldüğü gibi MgO ile stabilize edilen seramiklerde tane büyümesi daha fazladır. Diğer taraftan CaO ile stabilize edilen zirkonya seramiklerde daha homojen bir mikroyapı elde edilmiştir.

## Kaynaklar

- Artır, R., Karakaş, Y. ve Bindal, C., (2000). Processing of bone ash based dental implant material with zirconia addition, *Proceedings, Ceramic Engineering and Science*, **21**, 155-158.
- Caellas, D., Cumbreira, F.L., Sanchez-Bajo, F., Forsling, W., Llanes, L. ve Anglada, M., (2001). On the transformation toughening of Y-ZrO<sub>2</sub> ceramics with mixed Y-TZP/PSZ microstructures, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**, 765-777.
- Chen, Y., ve Guo, G., (1997). Preparation and characterization of yttria stabilized zirconia powders by solvent extraction process, *Ceramics International*, **23**, 3, 267-272.
- Chiou, Y.H. ve Lin, S.T., (1997). Influences of powder preparation routes on the sintering behaviour of doped ZrO<sub>2</sub>- 3 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Ceramics International*, **23**, 171-177.
- Erich, K., (1998). *Zirconia Engineering Ceramics*, Trans Tech Publications Ltd., Switzerland.
- Farnè, G., Ricciardiello, F.G., Podda, L.K., ve Minichelli, D., (1999). Innovative milling of ceramic powders: influence on sintering zirconia alloys, *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, 3, 347-353.
- Gao, L., Qiao, C.H., Qiu, B.H. ve Yan, S.D., (1996). Preparation of ultrafine zirconia powder by emulsion method, *Journal of the European Ceramic Society*, **16**, 4, 437-440.
- Hannink, R.H., Green, D.J. ve Swain, M.V., (1989). *Transformation toughening of ceramics*, CRC Press, Florida.
- Le, J., van Rij, L.N., van Landschoot, R.C. ve Schoonman, J., (1999). A wet-chemical method for the synthesis of in-doped CaZrO<sub>3</sub> ceramic powders, *Journal of the European Ceramic Society*, **19**, 15, 2589-2591.
- Lenk, L., (1994). Hot moulding of ceramics, *Proceedings, International Conference on Ceramic Processing Science*, Germany.
- Palacı, Y., (1994). Kapileri emme mekanizması ile enjeksiyonda kalıplanmış parçadan bağlayıcının alınması, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Soykan, H.Ş., (1999). Seramik enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilen ZrO<sub>2</sub> esaslı oksijen sensörleriyle sıvı çelikte oksijen analizi, *Doktora Tezi*, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Soykan, H.Ş. ve Karakaş, Y., (2001). Preparation of homogeneous feedstocks for injection moulding of zirconia-based ceramics, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, **25**, 315-319.